

PVC Paste Resin 중합

이 경 우

1. 서 론

4대 범용수지 중에 하나인 PVC의 1992년도 세계 총생산량은 1912만톤이었다. 요즘은 환경오염 문제로 성장이 둔화되고는 있으나 최근의 자료¹는 연평균 4%의 안정된 성장을 예측하고 있다.

한편 국내의 PVC 산업계는 총 72만톤의 생산 규모를 가지고 있으며 1996년까지 8.6%²의 성장율을 유지할 것으로 예측되고 있다. 이러한 PVC 수지는 1815년 Renault가 처음으로 발견하였으나 당시에는 쓸모없는 가루에 지나지 않았었다. 이후 1912년 독일의 Fritz Klatte에 의해서 가소화 개념이 발견되어 실용화의 가능성이 나타났으나 실제 상업화로 이어진 것은 약 16년이 지난 1931년 독일에서였으며 연이어 1933년 미국에서도 상업화 생산이 시작되었다. 독일의 I. G. Farbenindustrie에서 상업적으로 처음으로 만들어진 PVC는 역시 독일의 H. Fikentscher에 의해 기본적인 방법이 알려진. 요즘에 유화중합법이라고 불리는, 방법을 이용하였으며 이차 세계 대전을 전후하여 영국과 미국을 중심으로 현탁중합 기술이 개발되었고 이제는 이 현탁 중합법이 전 PVC 생산량의 약 80%를 점유하는 중요한 공정으로 되었다.

각각 85, 13%를 차지하며, 약 2% 정도가 특수용(용액중합법으로 생산, UCC 단독)이다. 국내의 paste 수지 생산 규모는 9.6만톤으로 렉키가 6만톤, 한양화학이 3.6만톤을 각각 생산하고 있다.

Paste resin은 PVC 미립자(0.3~3 마이크론)를 가소제에 분산시킨 Plastisol 또는 Organosol과 같은 풀(paste) 형태의 유체로서 가공하기 때문에 붙은 이름이다. 초기에는 이러한 미립자를 만들기 위해서 유화중합법이 이용되었으며 이후 여러가지 제조공법이 제안되어 왔으나 크게 유화중합과 Microsuspension 중합으로 분류된다. 이렇게 중합된 수지 latex는 보통 분무 건조-분쇄 공정을 거쳐 수-수십 마이크론의 응착분말로서 가공자에게 제공되며 벽지, 인조 가죽, 장갑, 장난감 완구 등으로 가공된다. 예전에는 이 수지를 현탁중합 수지에 섞으므로서 PVC의 충진 특성을 개선하여 압출성을 개선하는 데에 사용하기도 하였으나 최근에는 현탁 중합기술과 가공기술의 발전에 의해 이 용도로는 거의 사용되지 않는다. Paste 수지 역시 공중합체는 생산 규모나 용도가 많지 않으나 최근에는 산업계의 필요에 따라 Vinyl acetate를 중심으로 특수용 공중합체가 속속 개발되어 자동차 하체 도장용, battery separator, 자성체 결합용 등 도장재나 차폐재 등에 활용되고 있다.

2. PVC Paste Resin이란

PVC 수지는 여러가지로 분류되고 있으나 수지의 입자 특성을 중심으로 Straight resin와 Paste resin으로 분류하는 것과 최종 제품의 가소화 여부에 따라 연질과 경질로 나누는 것이 일반적이다. 특히 전자의 방법은 각각을 제조하는 제조 공정에 의해 기본적인 수지의 입자 특성이 결정되기 때문에 PVC resin의 기본적인 분류법으로 사용되고 있다. 현재 세계에서 생산되는 PVC는 Straight, Paste가



이경우

1974 서울대학교 응용화학과 (B.S)
 1976 한국과학기술원 화학과 (M.S)
 1976 (주)렉키
 1981~1984 한국과학기술원 화학과 (박사)
 1984~ 현재 (주)렉키 고분자 연구소 기술센터장

Polymerization of PVC Paste Resin

(주)렉키 고분자 연구소 기술센터(Kyung Woo Lee, Application Technology Lab., R & D Center, Petrochemicals & Polymers, Lucky Ltd., P. O. Box 10, Daedeog Danji, Daejeon, 305-343, Korea)

3. Paste 수지 중합 방법

Paste 수지는 0.3~3미크론 정도의 latex로 만든다. 따라서 이러한 latex를 만드는 방법은 고전적인 유화중합법과 Microsuspension 중합법(MSP)이 있으며 이들의 적절한 보완을 통하여 회분식(batch), 반연속, 연속 유화중합법과 Miniemulsion법 등이 상업적으로 활용되고 있다.

3.1 유화 중합

3.1.1 이론

일반적인 유화중합의 진행상황을 단계적으로 나타내면 그림 1과 같으며 이를 단계적으로 설명하면 다음과 같다.

[1단계] 개시제를 첨가하기 전에는 유화제와 단량체는 수용액상에서 평형분산되어 있는 바 水相에 미량 녹아있는 단량체와 단량체가 포착되어 팽윤된 micelle과 유화제에 의해 표면이 둘러싸인 단량체 液滴이 있다.

[2단계] 수용액상에서 분해된 개시제가 radical을 생성하여 수상의 단량체를 반응 개시시키거나 단량체가 들어 있는 micelle안에 확산되어 개시 반응이 일어난다.

[3단계] 중합이 진행되어 고분자로 팽윤되면 micelle은 중합이 진행되는 입자(polymerization particle)로 바뀌게 되고 그 표면적이 증가하여 유리된 유화제가 그 표면에 흡착된다. 동시에 단량체 액적은 점차 작아진다.

[4단계] 단량체 액적이 모두 소비되고 micelle 내부는 고분자와 미반응 단량체가 공존하고 있으며 계속적으로 반응이 진행되어 중합이 완료된 latex입자가 되며 일부 미반응 단량체가 남아 있다.

이 유화중합을 처음으로 성공적으로 이론적으로 해석한 사람은 Smith-Ewart이다. 이들은 상기와 같은 Harkins의 단계 모델을 다음과 같은 세가지의 Case로 구분하였다.

Case 1. 입자내 평균 라디칼의 수 $\ll 0.5$

Case 2. 입자내 평균 라디칼의 수 = 0.5

Case 3. 입자내 평균 라디칼의 수 $\ll 1$

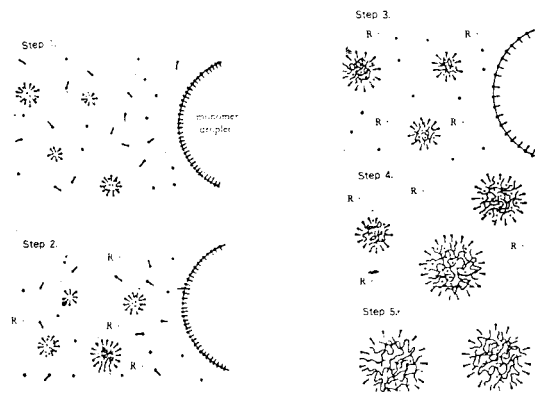


그림 1. 유화 중합 단계별 진행도.

일반적으로 유화중합에서 흔히 이야기하는 Styrene이나 butadiene은 단량체의 물에 대한 용해도가 작기 때문에 1, 2, 3단계에서는 거의 Case 2를 따른다. 그러나 VCM은 극성이 높아 물에 대한 용해도가 섭씨 50일때 0.6 wt%/vol로 매우 높고, 단량체에의 연쇄 이동이 매우 크고, 따라서 중합 입자내에서의 radical의 탈착(desorption)이 매우 잘 일어나 Case 1(입자내 라디칼 농도는 $0.1 \sim 5 \times 10^{-4}$)³에 해당한다. 이렇게 물에서 중합이 진행되었거나 탈착된 라디칼에 의한 Oligomer 라디칼들은 물속에 있는 중합이 진행되고 있는 입자에 흡수가 되거나 아니면 스스로 凝着한 뒤 자체적으로 가지고 있는 이온기에 의하거나 물속의 유리유화제의 흡착으로 안정화된다. 후자의 경우를 우리는 Homogeneous nucleation⁴이라고 부르며 PVC latex 입자의 분포도를 넓히는 원인이 된다. 이러한 2차 입자의 생성을 억제하기 위해서는 적절한 양 이상의 종자 latex를 사용하여야 하며 반응 도중의 유화제의 농도도 CMC 이하로 조절해야 한다.

3.1.2 유화 중합 공정

유화 중합의 기본적으로 VCM, 純水, 수용성 개시제 그리고 음이온계 유화제로 구성된다. 개시제는 주로 potassium persulfate 또는 ammonium persulfate를 사용하거나 이런 무기 과산화물의 산화환원반응을 이용한 촉매계를 사용한다.

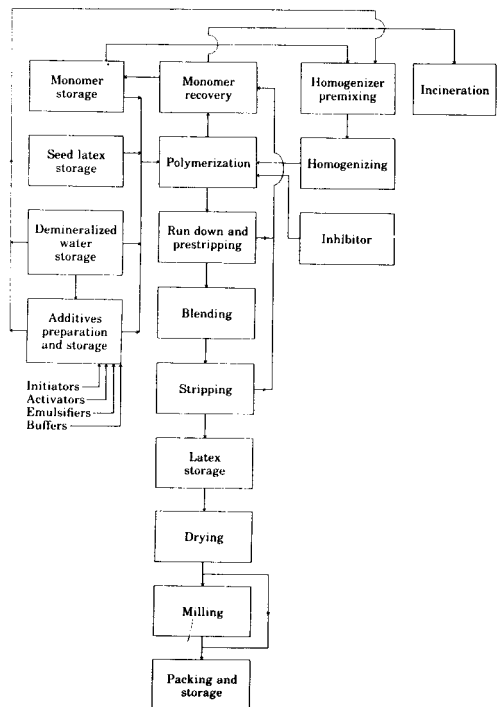


그림 2. PVC paste resin 중합 block diagram.

유화중합은 회분식, 반연속, 연속 중합 공정이 있으며 연속식 공정은 얻어지는 latex의 입자 크기를 조절하는데 한계가 있어 많이 활용되고 있지는 않다. 회분식 공정은 대개 0.1~0.3 미크론의 미립자 latex가 얻어지며 이는 주로 유화제의 역할에 의해 크기가 결정된다. 일반적으로 물에 잘 녹지 않는 단량체(예, Styrene)와는 달리 VCM은 물에 잘 녹고 또한 단량체에 대한 연쇄이동이 잘 일어나기 때문에 입자의 크기와 분산성을 조절하는 것이 매우 어려우며 특히 중합 재현성이 부족한 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 반연속적으로 유화제와 개시제를 연속 반응기에 투입하는 반 연속식 공정이나 미리 유화중합된 種子 latex를 사용하여 유화중합을 함으로서 입자 분산도와 크기를 조절하는 방법이 널리 쓰이고 있다. 그리고 입자 크기를 더욱 키우기 위해서는 중합시에 물에 전혀 안녹는 유기물(hexadecane 등) 첨가하는 방법⁵⁾이 개발되었으나 실용화에는 문제가 있다. 유화중합으로 얻어진 paste 수지는 입자의 크기가 작기 때문에 낮은 전단속도에서 높은 점도를 보이는 Pseudoplastic(유사플라스틱)한 Plastisol 점도특성을 갖고 있어 dipping이나 screen printing과 같은 공정을 택하는 용도에는 적합하다.

PVC의 중합도는 현탁중합에서와 마찬가지로 거의 온도에 의해 결정된다. 이는 단량체에 대한 radical의 연쇄이동 속도가 매우 빠르고 또한 단량체인 물에 대한 용해도와 생성 radical의 중합입자에서의 탈착 역시 매우 빨라 다른 유화 중합계에서와 같은 중합계가 입자에 의한 Compartment 효과가 없기 때문이다. 일반적으로 회분식 또는 반 연속식 중합에서 한반응이 완료되는 데에는 수지의 중합도에 따라 달라지나 섭씨 45~60도에서 대개 12~16시간 정도가 소요된다.

일반적인 회분식 유화중합 처방을 표 1에 나타내었다. 일반적으로 유화중합에서 유화제는 입자의 크기를 조절하고 중합 latex의 안정성, 반응기 응착물 형성, 그리고 Plastisol의 점도와 수지의 열안정성에 영향을 미치는 등 매우 중요한 성분이다. PVC에 사용되는 유화제는 Sodium lauryl sulfate(SLS), sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS) 등이 있으나 이들은 유화 효율이 좋은 반면에 latex의 크기를 너무 작게 만들므로서 latex의 기계적 안정성을 떨어뜨리는 단점이 있어 유화 효율이 다소 떨어지는 sodium stearate과 같은 지방산계 비누나 sodium dihexyl

표 1. 전형적인 회분식 유화중합 처방

(phm : part per 100 monomer)	
성 분	phm
demineralized water	140
VCM	100
stearic acid	0.8
sodium hydroxide	0.12
ammonium persulfate	0.12

sulfosuccinate 등을 사용한다. SLS나 SDBS 등을 이용해 야 할 경우에는 이 유화제의 투입량을 조절하여 반응초기에 일부를 먼저 첨가한 후에 나머지를 연속 혹은 분할하여 첨가함으로써 입자의 크기와 안정성을 개선하는 방법도 있다. 한편 공업적으로 널리 사용되는 유화제는 제조 방법에 따라 동일한 주성분이라도 불순물의 농도와 종류가 차이가 많으며 따라서 이들에 의한 영향이 매우 크므로 선택에 신중을 기해야 한다.

반응의 개시는 물에 녹아 있는 persulfate ion의 분해에 의해 생성된 free radical 이온이 역시 물에 녹아 있는 VCM의 반응을 개시하면서 일어난다. 그런데 일반적인 persulfate 이온의 분해 속도는 시간의 경과와 함께 변화하므로 중합계 전체의 반응 속도가 불균일해지고 따라서 공업적으로 적절한 재현성을 얻는데 문제가 생긴다. 따라서 반응기간 동안 일정한 중합 반응속도를 유지시키는 것이 중요하다. 이런 면에서 회분식 공정보다는 반 연속식 공정이 많이 활용되고 있으며 또한 산화환원계 촉매가 활용되고 있다. 이 촉매계를 이용하면 낮은 온도에서도 중합이 가능하고 또한 높은 온도에서도 반응속도 제어가 용이하게 된다. 전형적인 redox system 처방은 0.01~0.03% persulfate, 0.001~1% 환원제, 그리고 0.05~10 ppm의 금속 ion을 첨가한다.

이와같이 개선된 처방과 반응 조건을 간단히 표 2에 정리하였다. 이 처방에서 sodium sulfite는 환원제로 그리고 구리 이온은 전자 공여체로 사용되었으며 이 두 성분에 의해 persulfate가 sulfate, sulfite radical ion을 생성하여 중합을 진행시킨다. 그리고 반응 속도 조절을 위해 persulfate를, 그리고 입자의 크기와 안정화를 위해 추가유화제를 연속 또는 분할하여 반응 도중에 투입하고 있다.

3.1.3 종자 유화 중합(Seeded Emulsion Polymerization)

VCM의 유화중합 과정을 보면 micelle이나 중합 진행입자에서 중합되는 고분자와 물속에서 중합이 진행되는 Oligomeric 라디칼이 있으며 특히 후자는 중합이 진행됨과

표 2. 활성화된 반 연속식 유화중합 처방

성 분	phm
1단계 투입	
demineralized water	140
sodium dodecylbenzene sulfonate	0.05
hydrated copper sulfate	3.0×10^{-4}
VCM	100
반응 온도 도달후 투입	
ammonia 용액, 33%	0.25
sodium sulfite	0.02
연속 또는 분할식 투입	
sodium dodecylbenzene sulfonate	0.95
ammonium persulfate	0.04

동시에 homogeneous nucleation으로 새로운 입자를 만들거나 기존의 중합입자에 흡착된다. 종자 유화 중합은 일정한 크기를 갖는 PVC latex의 일정한 양을 반응이 시작되기 전에 미리 반응계에 넣어 가능하면 기존의 종자 입자에서 중합이 진행될 것을 기대하는 것이다. 그러나 PS와 같은 수지를 종자로 사용하여 styrene을 중합하면 입자를 키우는 효과가 있으나 PVC는 이미 이야기한 homogeneous nucleation 성향이 강하기 때문에 완전한 單分散을 이루기 위해서는 임계 입자의 표면적 이상이 되도록 종자 latex의 양을 조절해 주어야 하고 동시에 유화제의 농도는 CMC 이하로 낮추어야 한다. 이외에 반응계의 전해질 종류와 그에 따른 농도도 입자의 분포에 영향을 미친다.

적절한 중합 조건을 맞추지 못하면 반응계의 상태에 따라 1차 또는 2차 homogeneous nucleation이 발생한다. 예를 들면 latex 입자의 평균 지름이 510 nm인 종자를 7 wt% 사용하여 중합한 latex의 분산도와 전자 현미경 사진이 각각 그림 3, 4에 나와 있다. 그리고 반응이 진행되는 도중에 기존 중합되는 입자의 전 표면적이 임계치에 못 미쳐 새로운 입자를 또 형성한 예가 그림 5에 나와 있다. 물론 그림 5의 종축은 숫자를 나타내고 있으므로 100 nm 정도의 입자를 무게 분율로 보면 매우 작은 양이다.

일반적으로 유화중합법에 의해 생산된 paste 수지는 입자가 작아 plastisol로 만들면 유사플라스틱 점성 거동을 나타낸다. 앞서 논하였듯이 이 특성이 요구되는 용도 이외의 요구 조건을 맞추기 위하여 이 종자 중합법이 이용되며 적절한 반응 조건을 선택함으로써 大口徑 單分散 입자 분포, 二分散 입자 분포 등을 조절할 수가 있다. 상업적으로는 사용하여 목적에 따라 한가지 이상의 크기가 300~600 nm의 종자 latex를 1~10 wt% 정도 사용하여 나머지 조건을 맞춰 대구경/소구경의 비율이 85/15~25/75이 되는 수지를 얻을 수 있도록 조절하고 있다. 특히 그 비율이 85/15~65/

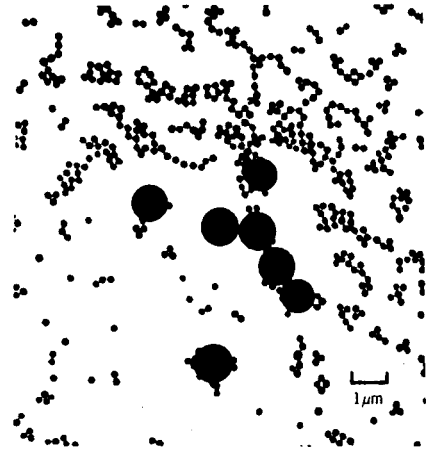


그림 4. 투과 전자 현미경 사진.

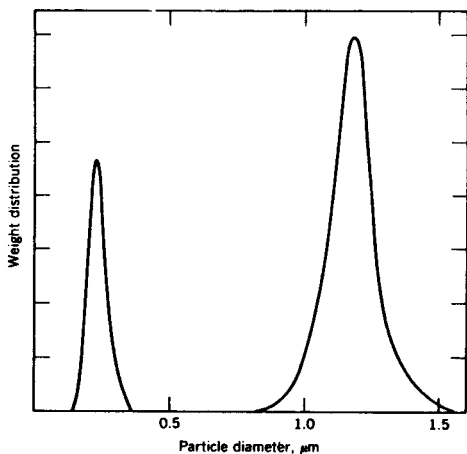


그림 3. 종자 유화 중합법으로 얻은 二分散 latex 입자의 분포도.

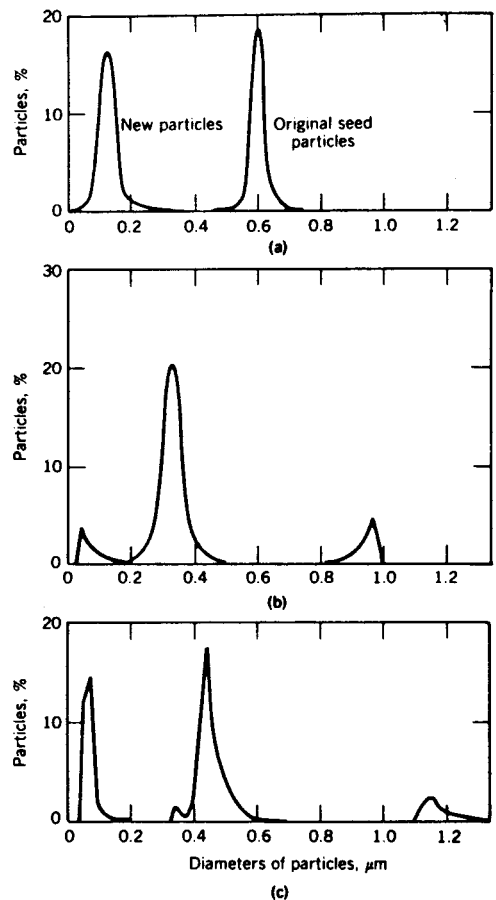


그림 5. 중합시간별 종자유화 중합 입자의 입자수 분포도. (a) 반응시작 70분후, (b) 반응시작 170분후, (c) 반응시작 295분후.

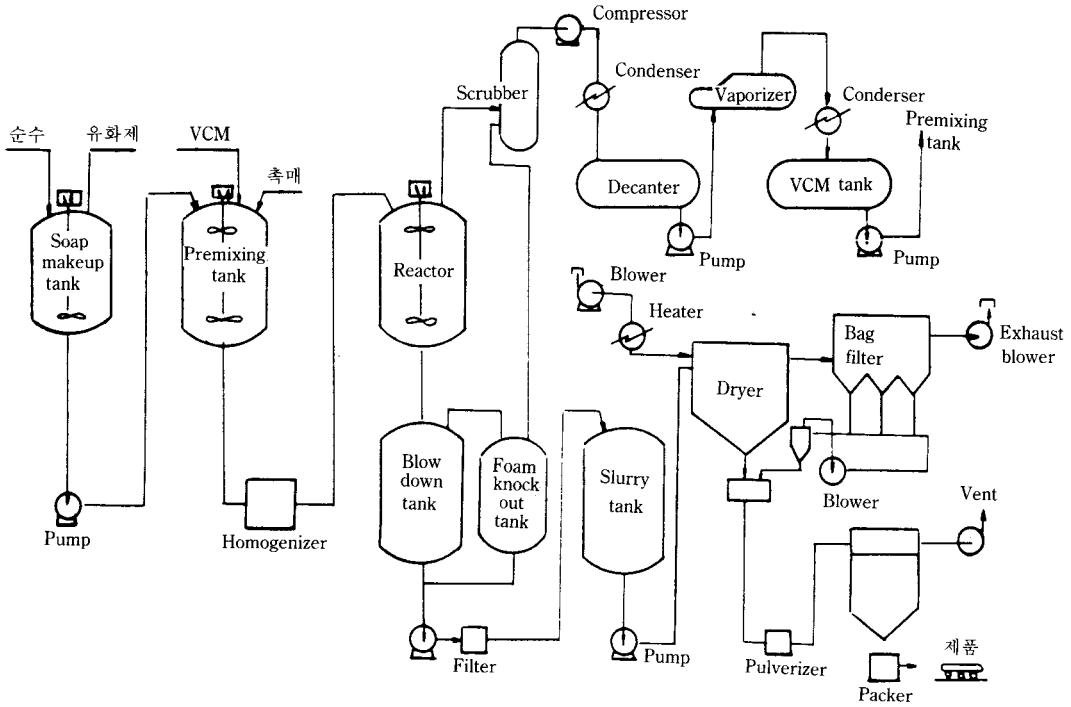


그림 6. Microsuspension 중합 공정도.

35의 범위에 들어 있는 수지는 뉴튼성 점성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

3.2 Micro Suspension중합(MSP)

MSP에 사용되는 반응기는 유화 중합에서와 거의 유사하다. 근본적인 차이점은 lauroyl peroxide(LPO)와 같은 유용성 개시제를 사용하는 점과 중합 개시전에 단량체, 유화제, 순수, 개시제의 혼합물을 고속펌프, colloid mill 또는 고속교반기 등을 이용하여 기계적으로 작은 입자로 만들어 주는 homogenizing 과정이 도입된 것이다.(그림 6 참조)

MSP에서 가장 중요한 것은 생성된 乳化滴을 중합 반응도중에 충분히 안정화시키는 것이다. 이는 일반적으로 유화제의 구성분이 거의 완전하게 물에 불용일 경우에는 얻어진 乳化滴은 상당 기간 충분한 안정성을 유지하나 VCM과 같이 용해도가 높은 것은 단량체의 확산 이동에 의한 입자 소멸이나 다른 입자들과의 충돌에 의해 응결(flocculation)이나 유착(coalescence)이 일어나게 되기 때문이다. 그러나 LPO와 같은 개시제는 물에 대한 용해도가 매우 낮으므로 삼투압에 의한 안정화 효과가 있어 반응 기간 중에는 상당한 정도까지 안정성을 유지하게 된다. 이점을 보충하기 위한 방법으로 cetyl alcohol과 같이 물에 대한 용해도가 매우 낮은 지방족 알콜을 이용하여 乳化滴을 안정화시키는 것을 miniemulsion 중합이라고 굳이 나누기도 한다.

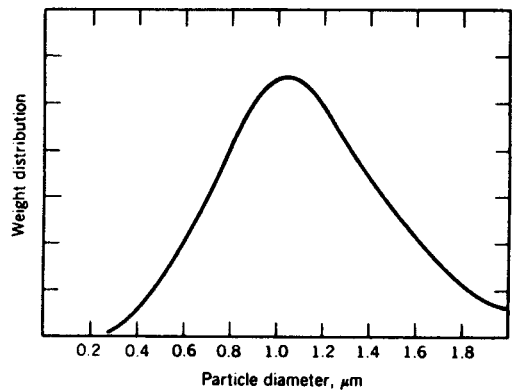


그림 7. Microsuspension 중합으로 얻은 PVC latex 입자의 분포도.

이 MSP법으로 생산된 paste 수지 latex의 입자분포는 0.2~3.0 마이크론 정도이며(그림 7, 8 참조) 상당히 넓은 입자 분포를 갖는다. 그리고 plastisol의 점도는 낮은 전단 속도에서는 낮은 점도를 가지며 dilatant한 거동을 보인다.

개시제로 사용하는 LPO는 유화제의 안정성은 좋으나 반응시간이 길어지는 단점이 있다. 이를 보충하기 위하여 저 분해성의 개시제(예, cetyl peroxydicarbonates)를 섞어 사용하기도 하나 반응기에 Scale이 많이 생기거나 입자의 안정성이 나빠 응고물(pebble)이 많이 발생하는 문제점이 있다. 이 문제점을 획기적으로 개선한 것이 영국 ICI⁶의

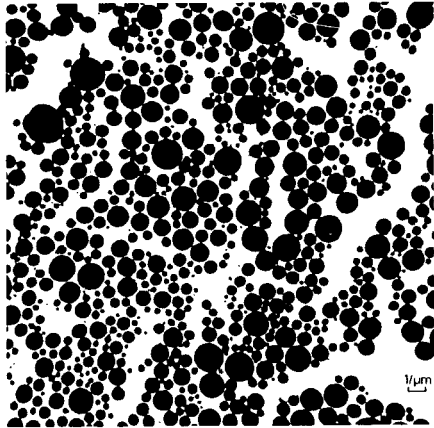


그림 8. 투과 전자 현미경 사진.

특히로서 LPO, CuSO_4 , ascorbic acid의 산화환원계 촉매이다. 이 촉매계는 水相에서 반응한 Cu-ascorbate 착체가 VCM 乳化滴으로 확산되어 들어가 油相의 LPO를 활성화시켜 중합시키는 것으로 유화적의 안정성을 해치지 않으면서 유용성 개시제의 분해속도를 향상시킬 수 있었다.

이어서 프랑스의 Rhone-Progil⁷에서는 과량의 LPO를 사용하여 MSP로 PVC latex를 얻어 이것을 종자 latex로 하여 추가로 VCM과 CMC 이하의 유화제를 투입하여 종자 latex의 미반응 LPO를 CuSO_4 와 ascorbic acid를 이용하여 중합함으로써 새로운 입자의 형성을 억제하였다. 그러나 이 경우에 얻어진 latex의 입자로 만든 plastisol은 너무 dilatant하므로 후에 소구경의 유화 중합 latex를 동시에 사용⁸하는 공정을 개발하여 dilatancy와 점도를 낮추었다.

3.2.1 Miniemulsion 중합

이 miniemulsion이란 수백~수천 nm의 油滴이 음이온계 유화제와 물에 불용인 보조유화제의 작용으로 pre-mixing이나 homogenizing없이 물에 안정하게 분산되어 있는 것을 일컫는다. 이때 중요한 것은 보조 유화제의 적절한 불용성과 음이온계 유화제에 대한 비율, 그리고 기름에 대한 비율이다. 이런 油滴에 유용성 개시제(적절한 유용성 개시제는 보조유화제 효과도 있음)로 중합하여 MSP 중합 제품과 유사한 특성을 갖는 paste resin을 얻을 수 있는 것이 이 중합법이다. 단 보조 유화제는 최종 제품에 까지 남아있게 된다.

Miniemulsion으로 만든 유화적의 상태는 각종 첨가제들의 투입 순서와 지방족알콜의 탄소수, 그리고 두 유화제의 비율이 적절한 입자의 크기와 분포를 갖는 안정한 유탕액을 얻는데 중요하다. 보조유화제인 알콜의 탄소수는 보통 16개가 가장 좋은 성질을 나타내며 첨가시에 알콜의 용점이 상에서 용융시켜 첨가해야 한다. 그리고 유화적을 안정시키는 비율은 SLS : cetyl alcohol이 1 : 3일때가 가장 좋으며 보통은 1 : 2가 일반적이다. 이들이 안정한 것은 SLS와

cetyl alcohol이 약한 착체를 형성하기 때문인 것으로 알려져 있다. 이 방법을 근간으로 하고 수용성 개시제를 사용하여 종자 입자의 크기를 키우는 방법이 학문적인 관심⁹을 모으고 있으나 상업화에는 아직 이르지 않았다.

3.2.2 반응 속도

MSP는 유화중합의 이론으로 본다면 입자의 크기가 상대적으로 크고, 입자 내에 개시제가 용해되어 있고, 상대적인 부피대 표면적의 비율이 작으므로 라디칼의 탈착도 비율이 작게 된다. 따라서 radical의 농도가 높으므로 반응은 Case 3에 해당¹⁰한다. 이러한 반응 상태를 구분해 주는 것을 식¹¹으로 나타내는 인자 z 는 다음과 같이 구해진다.

$$z = n/(a/4)$$

$$a = 4(k_t/k_i)^{0.5} N_A V$$

z ; subdivision factor

n ; average number of radicals per particle

k_i ; initiation rate

k_t ; termination rate

N_A ; Avogadro number

V ; volume of particle or droplets

이 z 를 a 에 대하여 도식한 것이 그림 9에 나와 있다. 이 그림에서 A 지역은 塊相 또는 현탁 중합 범위를 나타내며

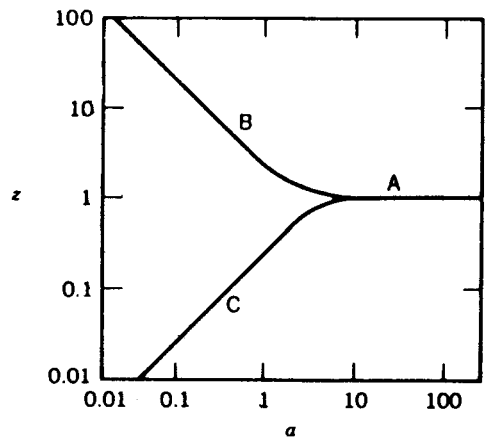


그림 9. Subdivision factor z 의 a 계수에 대한 함수 그래프.

표 3. 수지 제조공정별 비교

	유화중합	Micro suspension중합
제조공법	회분식, 반 연속식, 원속식	회분식, 반 연속식
개시제	수용성	유용성
유화제	음이온계	음이온계
보조유화제	사용안함	지방족 알콜계(비농도적)
Homogenizing	공정없음	공정이 있음
latex입자크기	0.1~0.3 마이크로	0.3~3 마이크로
입도분포	단분산	다분산
점도특성	pseudoplastic	dilatant

유화중합은 AB 곡선이 그리고 MSP법은 곡선 AC가 나타난다. a 값이 양 10 이하 z값에 따라 반응의 조건이 결정되며 z가 1일때 이 두곡선이 나뉘어지는 곳의 입자의 크기는 대개 2~5 미크론이다.

이상으로 논하였던 유화중합과 MSP법으로 제조된 paste 수지를 표 3에 간단히 비교 정리하였다.

4. 첨가 성분의 효과

4.1 개시제

PVC paste 수지를 중합하는 데에는 persulfate계와 persulfate-산화환원계 그리고 MSP에 사용되는 LPO와 $CuSO_4$ 와 ascorbic acid를 이용한 산화환원계가 대표적이다. 다른 반응 성분은 일반적인 유화중합계와 동일하나 단 PVC는 약 염기성의 중합 매질이 최종 제품에 유리하며, $FeSO_4$ 보다는 $CuSO_4$ 를 사용하고 있는 점이다. PVC-MSP 공정에만 사용되는 이 촉매계는 Cu-ascorbate 착체가 VCM상으로 相間 移動하여 그곳에 용해되어 있는 peroxide를 분해 활성화시키는 특징을 가지고 있다. 그러나 일반적으로 이 촉매계는 persulfate-sulfite계보다는 효율이 떨어지기 때문에 Cu의 농도를 1~10 ppm 정도로 과량 사용하며 LPO는 VCM相에 그리고 Cu이온은 물에 그리고 ascorbic acid는 반응 중에 일정한 속도로 첨가하는 것이 일반적이다.

이러한 촉매이외에 두가지 peroxide¹²(탄소수가 6개 이상, 5개 이하)를 혼용하거나 Azo계 촉매¹³를 적절한 방법으로 분할 투입하거나 peroxide와 혼용하는 방법이 공개되고 있으나 아직 실용화에는 이르지 못하고 있다.

4.2 유화제

유화제는 latex입자의 크기와 분포, 안정화에 결정적인 영향을 미칠 뿐만 아니라 반응기의 scale 형성, plastisol화 특성, 점도, plastisol의 奪氣(aceration), 발포cell 특성, 흡습도, 열안정성, 접착성, 광택, 표면 성질 등 거의 모든 성질에 영향을 미치는 중요한 성분이다. 이는 PVC paste 수지가 유화제를 포함하여 건조-분리되기 때문이기도 하다.

PVC Paste 수지에 사용되는 유화제는 음이온계가 주이며 중합 방법이나 보조적으로 비이온성 유화제가 사용되기도 하며 독특한 첨가 방법으로 반응계에 투입되기도 한다. 사용되는 유화제의 종류는 Sodium alkylbenzene sulfonate, Sodium alkyl sulfate, Sodium alkyl sulfonate, Sodium dialkyl sulfosuccinate, fatty acid soap, Sodium alkyl ethoxysulfate, alkyl phenol ethoxylates, fatty acid ethoxylate 등이 있다.

유화제의 가장 중요한 역할은 역시 latex 입자의 형성과정과 이들의 표면에 흡착되어 유화제 자체의 정전기적 반

발작용으로(DLVO 이론에 의한) 안정성을 부여하는 것이다. (persulfate계 개시제의 이온기에 의한 기여도 있음) MSP의 보조유화제는 물에 대한 용해도 차에 의거한 삼투압과 유화제 쌍의 착물로서 입자의 안정화에 기여하고 있으며 다른 수지 latex에서와 같은 중성계 유화제의 입체장애에 의한 안정화 효과는 미미하다.

유화제는 최종 제품의 물성에 영향을 예를 보면 SDBS는 PVC latex를 안정화하는 효과는 뛰어나나 plastisol을 만들 때 가스제와의 친화성이 부족하여 분산시키는데 어려움을 준다. 한편 가스제 친화성이 좋은 sulfosuccinate계 유화제는 CMC가 커서 입자가 커지고 기계적인 안정성이 떨어지거나 plastisol을 만들기가 용이하며 가스제와 유화제의 친화성에 의한 유화제의 확산 작용에 의해 점도를 떨어뜨리는 효과도 있다. 그러나 후자는 유화제가 성형품의 표면으로 쉽게 확산되어 도포층의 품질을 떨어뜨리기도 한다. 이렇게 plastisol의 점도를 떨어뜨릴 목적으로 사용되는 유화제로 polyglycol과 지방산의 에스터 화합물, 지방족 알콜과 ethoxylated nonylphenol 등이 있으며 이들은 plastisol을 만들때 분산을 도와주고 응집된 PVC입자의 deagglomeration을 촉진하며 전단속도가 작을 때 plastisol의 2차 구조를 억제함으로써 점도를 낮추는 역할을 수행한다. 한편 지방산 비누계 유화제는 최종 성형품의 표면 질감을 가죽과 같이 만들어 주고 유동특성을 개선하는 효과가 있으나 자동차 내장재나 의자 시트 등의 원료 수지에 사용될 경우에는 fogging의 문제가 발생할 소지가 있으며 표면에 확산이 용이한 유화제는 흡수성과 친수성이 커지므로 주의해야 한다.

최근의 유화제에 대한 개발 동향은 alcohol-glycol ether를 보조 유화제로 사용하거나, 특성이 다른 음이온계 유화제를 섞어 사용하거나, 중합이 완료된 latex에 특정온도 범위에서 용융시킨 보조유화제를 첨가하는 법 등이 발표되고 있으나 실용화에는 거리가 있다. 그리고 PVC의 열안정성을 개선하기 위하여 Benzyl alcohol과 lactic acid를 첨가하는 예¹⁴도 있다.

5. 분리 공정

중합이 완료된 Paste수지는 latex 형태로 얻어진다. 다음 단계로 잔류 VCM을 적절한 방법으로 제거한 후에 분말형태의 고체 상태로 만들어 고객에게 인도된다. 이 고체 분말로 만드는 방법이 분리(Isolation) 공정이며 최종 제품의 용도에 따라 표 4에 나와 있는 것과 같은 적절한 방법을 택하게 된다. ABS와 같은 유화중합 수지는 고형화 공정에는 응고-탈수-건조공정을 택한다. 이 공정은 latex를 응고시켜 물이 포함된 덩어리(wet cake)를 만들어 탈수를 함으로서 물을 제거하는데 들어가는 에너지를 낮추도록 설계

표 4. Paste 수지의 용도별 요구특성

Property	Product requirements for :		
	Plasticised film and rigid extrusion	Battery separators	PVC pastes
Latex particle size(μm)	0.02~0.2	0.02~0.2	0.2~1.0
Dried product shape	Spherical and angular	Spherical	Spherical and angular
Product grain strength	Not friable	Hard	Varying degrees of softness
Grain max. size(μm)	ca 100	ca 100	≤ 60
Grain mean size(μm)	50~60	ca 35	15~25
Grain min. size(μm)	Preferably ≤ 30 (not very dusty)	3~4	Size equivalent to latex particles
Possible drying processes	Spray drying Drum drying Freeze drying	Spray drying	Spray drying Drum drying Freeze drying
Preferred drying Processes	Spray drying Drum drying	Spray drying	Spray drying
Milling process	No	No	Yes

되어 있다. 그러나 PVC latex는 응고용 첨가제 수용액에 의해 응고물의 함수율이 오히려 latex의 함수율이 높아지므로 적절한 방법이 아니다. 이러한 방법 이외에 냉동-고화, 진공증발의 방법 등이 알려져 있으나 실용적이지 못하다.

표 4에 나와 있는 방법 중에 Drum Drying법은 가열(100~160도)된 드럼을 latex槽에 회전시켜 drum에 부착된 부분을 다시 약 260도의 oven에 통과시켜 완전히 건조한 후에 scarper로 긁어 모아 고품분 입자를 만드는 것이다. 이 방법으로 생산된 건조 수지 분말은 무정형의 입자로 매우 부쉬지기 쉬운 미세한 분말이 많이 포함되어 있으며 생산제품이 균일성이 떨어져, 투자비가 작고 운전 경비 또한 저렴하나 전자의 단점 때문에 널리 사용되고 있지는 않다. 그리고 앞에서 이야기했듯이 최근에는 Straight수지의

가공성 개선용으로는 사용되지 않는다. 따라서 plastisol용으로 제조하는 paste 수지는 잔류 VCM 제거-여과-분무건조-분쇄-분급-포장의 공정 단계를 거치게 되는 것이 일반적이다. (그림 10 참조)

유화중합이나 MSP로 생성된 latex는 0.3~3 마이크론 정도이나 부분적으로 존재하는 응고물이나 유착물, 덩어리 등을 150 마이크론~1mm 정도의 체로 기른 후에 다음 단계인 분무 건조를 한다. 이 분무 건조는 약 40~45%의 PVC latex를 적절한 방법으로 chamber 내에 분무시켜 미세한 미립자를 만들면서 동시에 이 chamber 내에 고온의 공기를 불어넣어 입자에 포함된 물을 증발시키는 방법이다. 이 분무된 입자의 크기는 대개 수십 마이크론이며 건조를 위한 공기와 접촉 시간은 70~140 ms 정도이다. 건조된 입자는 수십 마이크론 정도의 속이 빈 것(cenosphere)과 5~10 마이크론 정도로 뭉쳐진 것이(plerospheres)이 있다. (그림 11 참조) 이러한 입자의 형태를 결정하는 것은 분무크기와 분산속도, 도입부 공기의 온도, 출구부위의 온도에 의해 결정된다.

적절한 분무입자를 만들어주는 분무 장치는 회전판식, 압축 nozzle식, 2액 nozzle식(그림 12)이 있으며 에너지 소모가 적고 유입액체의 농도나 점도의 제한이 적은 회전판식이 가장 널리 사용되고 있으며 2 nozzle 공정도 일부 채택되고 있다. 전자는 약 15000~20000 rpm의 속도로 회전하는 판의 원심력을 이용하여 유입액체의 미세 입자를 만든 다음 유입되는 고온의 공기와 접촉시켜 입자를 건조한다. 건조되는 입자의 표면 온도는 유입공기의 온도 보다는 낮은 70~90도이며 이때 도입 공기의 온도는 150~180도, 출구 온도는 55~80도이다. PVC의 T_g 를 낮추는 첨가제들(예, 잔류 VCM, 유화제, 보조 유화제 등)은 건조 중에 입자들의 용융 결합을 도와주므로 입자 입자의 부쉬지기 쉬운 정도에 영향을 주게된다. 특히 건조 단계에서 입자 표면에 있는 액면의 표면 장력이 높은 경우(55~65 dyne/cm)에는 단단한 cenosphere 입자를 형성하며 표면 장력이 낮을 경우에는 부쉬지기 쉽고 입자의 크기가 큰 pleros-

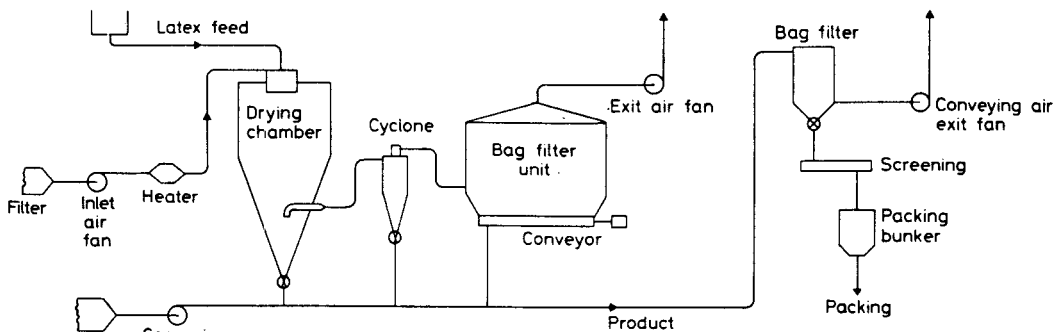


그림 10. 분리 공정의 흐름도.

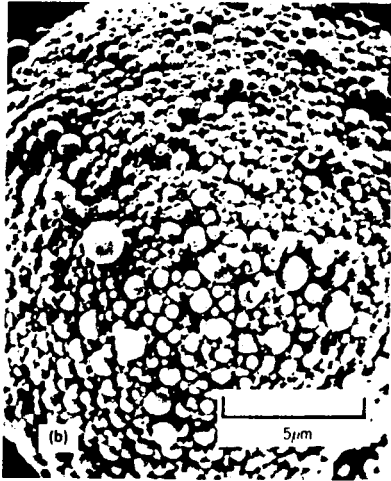
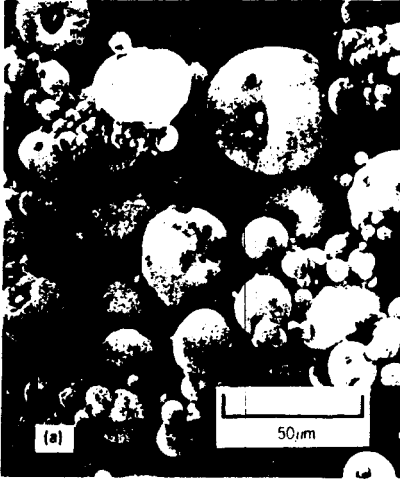


그림 11. 분무 건조된 PVC latex 분말. (a) cenosphere, (b) plerosphere 입자.

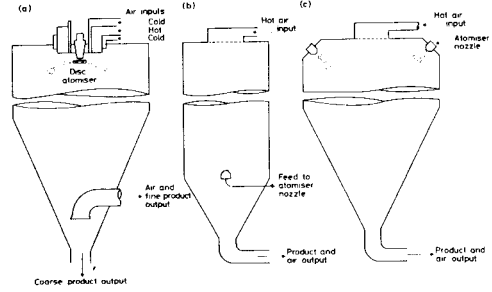


그림 11.2. 대표적 분무건조탑 단면도. (a) Cocurrent : spinning disc atomizer, (b) Counter-current : nozzle atomizer, (c) Cocurrent : nozzle atomizer.

phere를 형성한다. 후자는 특히 PVC 먼지의 원인이 된다.

건조된 입자는 1~100 마이크론의 크기로 다량의 미분말과 커다란 입자를 포함하는 넓은 분포를 가지고 있어 미분말은 bag filter로서 별도 포집하고, 큰 입자는 분쇄 과정을 거쳐 평균 입경이 5~15 마이크론의 입자를 만들게 한다.

최근의 연구 방향은 과량의 에너지를 소비하는 분무 건조 방식을 개선하기 위한 여러 방법이 연구되고 있으며 한예로 press filter¹⁵ 방법에 의한 분리가 있다. 이와는 별개로 근본적으로 입자의 크기를 중합이나 다음 공정중에서 가스제를 넣어 응결시키거나¹⁶, 특수한 유화제(maleic acid copolymer salt)¹⁷를 사용하는 연구 등이 활발하다. 또 기본적으로 다른 연구 동향은 PVC 중합시에 latex의 全固形량을 높이는 연구하는 것이나 중합상의 문제와 plastisol의 특성에 대한 연구가 병행되어야 하며 아직까지 뚜렷한 상업화 실적은 없다.

6. 최근의 연구 동향

PVC Paste 수지에 관한 또는 PVC 유화중합에 관한 연구는 크게 기업체를 중심으로 한 상업화를 목적으로 한 연구(주로 특허로 발표)와 학문적인 관점에서의 연구가 병행되고 있다. 전자는 앞의 논의에서도 약간씩 이야기하였듯이 생산성과 plastisol의 특성을 개선하기 위한 분야에 집중되어 있다. 예를 들면 중합 시설에 관한 것으로 반응기의 환류 냉각기를 설치하되 회수되는 VCM를 반응기의 중앙부위로 투입하여 scale 생성을 억제하는 것¹⁸, 반응기의 회전 날개 끝의 속도를 일정 선속도 범위(1.1~2.1 m/sec)로 고정하는 것¹⁹, 반응기의 구조(높이/지름의 비)를 특정하게 유지시켜 주는 것²⁰ 등과 중합 반응상의 변화를 주는 것으로 반응 조건을 개시제 수용액을 과량의 VCM에 (VCM/물≤4) 분산시키며 중합을 개시한 후에 나머지 개시제, 유화제 수용액을 적절한 방법으로 투입하는 것²¹ 이외에도 다양하게 각종 첨가제를 투입하는 방법의 변화가

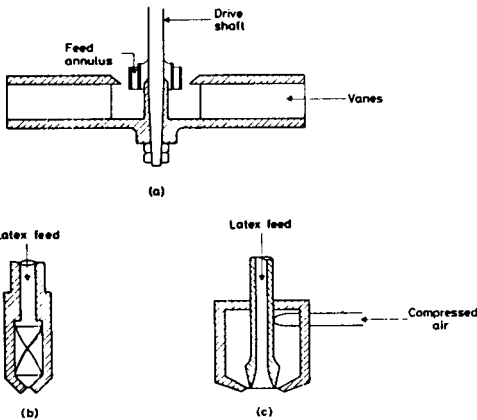


그림 11.1. 분무장치의 종류별 단면도. (a) 회전판식, (b) 압축 Nozzle식, (c) 2 Nozzle식.

특히로 발표되고 있다.

최근에 발표된 학문적 연구 결과를 정리하면 다음과 같으며 특히 유화중합 반응 메카니즘, 반응모사를 통해 실험 결과와 모델의 타당성을 확인하는 연구 결과 등을 중심으로 정리하였다.

V. Boieshan²²은 연속식 VCM 유화중합에서 중합이 진행됨에 따른 입자의 표면적 증가와 이에 흡착됨으로서 입자를 안정화시키는 유화제 농도의 불균형에 의해 반응의 진행과 함께 입자의 성장→유화제의 흡착→수상의 유화제 농도 부족→성장 입자의 불안정→입자 유착→전 표면적 감소→수상의 유화제 농도의 증가→신규 입자의 생성을 반복함으로써 입자의 수와 분포가 진동하게 된다고 하였다.

K. Tauer²³은 VCM를 유화중합할 때 입자의 형성, 응집, 성장의 각 단계에서 입자의 응집 메카니즘을 입자에서 radical의 탈착속도에 의존한다는 가정을 세워 모델²⁴을 만들고 실험과 예측치와 비교하였다. 이들의 결과에 의하면 PVC latex 입자의 수와 분포(Population balance)는 중합 방식에 따른 식의 유도에 의해 회분식, 연속식, 종자 유화 중합방식에 모두 잘 맞았으며 결국 PVC latex 입자의 수는 기존 입자의 수에 의존함을 증명한 것이다. 이 실험에 의하면 회분식 반응에서는 입자의 수가 중합이 진행됨과 함께 응집에 의해 줄어들고 있으며 한개 입자당 평균 라디칼의 농도는 4×10^{-3} 정도였다. 단 이때 입자의 지름이 100 nm 이하일 때는 입자의 응집이 무시된다.

회분식으로 VCM을 유화중합할 때 redox계 촉매($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{NaSO}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Na}_2\text{-EDTA}$, FeSO_4 계)의 조성의 영향을 조사한 결과 반응속도식의 계수에 영향을 주는 것은 Sodium Formaldehyde Sulfoxylate의 농도와 각 성분과의 비율이다. 이것을 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$-d[M]/dt = A[N]^{\alpha}[I]^{\beta} \exp(-E/RT)$$

이 식에서 E는 반응 활성화 에너지이고 I는 개시제, N은 유화제 농도로서 각각 α , β 의 지수에 의존한다. 여기에서 β 는 종말반응의 형태(disproportionation/combination)에 의하여 결정되며 α 는 유화제의 화학적 성질과 latex 입자에 흡착된 양에 의존한다. 물에 용해되어 있는 유화제의 농도와 latex 입자의 전체 표면적과는 상관 관계가 있어 이것을 이용하여 부피-표면적-평균 입자 크기를 구하는 것이 가능하며 latex 표면에 흡착된 유화제가 표면 장력을 변화시킨다.²⁵

VCM을 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 로 유화중합할 경우에 KPS의 분해속도는 유화제의 농도에 농도에 비례하여 증가하였으며 이때의 분해 활성화 에너지는 120 ± 4 KJ/mol이었다. 개시제의 분해는 이 경우에는 유화제로 안정화된 계면의 역할이 중요함을 말해주는 것이다. 한편 동위원소로 표시된 개시제, 유화제를 사용하여 중합하면 PVC의 말단에 도입된 이온기

는 유화제로부터 얻어진 것을 확인할 수 있어 PVC 중합에 참여하는 개시제 radical은 여러 경로를 거침을 알 수 있으나 확실한 메카니즘은 아직 규명되지 않았다.²⁶

유화제를 (I) sodium alkyl sulfonate($\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$), (II) Sodium dodecyl sulfate, (III) Sodium palmitate로 바꾸어 가며 종자-VCM 유화중합을 실시한 결과 (I)은 2차 입자를 형성하지 않았고 II, III은 2차 입자를 형성하였으며 입자의 크기는 $I > II > III$ 의 순이었고 Plastisol의 점도의 Shear rate 의존성은 $II > III > I$, 점도의 경시변화는 $III > II > I$ 로 유화중합에서는 유화제가 매우 중요함을 나타내고 있다.²⁷ VCM을 연속 유화중합시킬때 水相에서의 중합반응 VCM으로 팽윤된 PVC 입자, VCM, Radical, 유화제와 반응에서의 부피 변화 등을 고려하여 model을 세우고 실제 상황과 비교하였을 때 입자의 크기와 그 분포는 입자간의 유착(coalescence)과 유화제의 임계 농도가 중요한 인자임을 밝혔다.²⁸ 이들의 입자형성과정은 ① 수중에서 중합도 10 정도의 oligomer(or radical)의 생성 ② 동 oligomer의 석출(nucleation)→radical 소멸→1차 입자 생성 ③ 일차 입자들 상호간 혹은 기존 latex 입자와의 응집→latex 성장의 체단계를 거치는 water-phase homogeneous nucleation을 가정하였다.

VCM을 redox 촉매(Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, CuSO_4)와 ammonium stearate를 사용하여 유화중합 하였을 때 기본적으로 공업적 가치를 염두에 두고 실험에 임하려면 이들의 농도(특히 촉매)는 어느 수준 이상이 요구되고 있다. 그리고 유화제 농도의 증가는 중합속도에는 영향을 주지 않았으나 중합율을 높이는 데에는 필요하였다. 입자의 크기는 개시제의 농도나 개시 속도에는 무관하였으며 유화제를 증가시키면 입자의 숫자는 증가되었다²⁹고 주장하였다.

그러나 Tauer³⁰은 단분산 seed latex를 사용한 VCM의 유화중합에서 全重合速度는 seed latex 입자수의 1/2승에 비례하지만 입자의 크기는 단순하게 관계지을 수 없으며 중합중에 2차 입자의 생성은 seed latex 입자의 수 외에 유화제의 농도에 비례한다고 하여 두 실험에 약간의 상이함이 노출되었다.

VCM의 單重合體 이외에 PVC의 가능성을 높이기 위해 관능성 단량체를 도입시키는 공중합 방법은 VCM과의 반응성 때문에 상당한 제약이 있으나 유화중합법을 이용하면 이를 어느 정도 극복할 수가 있다.³¹ 그러나 균일한 조성의 고분자를 얻기 위해서는 회분식 법 보다는 연속식 공법이 유리하였으며 연속 첨가되는 조성물이 단량체 혼합물이거나 단량체의 유화액의 차이는 크게 영향을 주지 않았음을 NMR로 확인하였다. 그리고 입자의 크기 또한 회분식 공법이 훨씬 크게 되었으나 그 원인이 조성의 불균일에 의한 것인제 중합방법의 차이인지는 밝혀지지 않았다.

유화중합 latex 입자를 VCM으로 팽윤시켜 입자 크기와

분포의 변화를 TEM으로 분석한 결과 입자가 작은 것이 오히려 팽윤도가 컸으며 이 부피분율은 Beren 등의 시험계수와 일치하였다. Morton식으로 Flory-Huggins의 χ 의 上下限을 입자의 지름과 부피분율로 계산하면 그 값이 실측치내에 있어 이론이 잘 맞고 있음을 알 수 있다.³²

PVC는 수지 내에 약 5~20%의 결정을 가지고 있으며 이것이 연질 PVC 수지 조성물에서 일종의 물리적인 가교점으로서의 역할을 수행함으로써 PVC의 열가소성 탄성체로서의 물성이 나오는 것으로 알려져 있다. 최근에는 plastisol의 점도변화 특성과 구조의 상관성³³과 변화³⁴ 그리고 그들의 이론적인 모델³⁵에 대한 연구가 활발하다. 한편 이런 plastisol의 특성을 latex입자의 형태를 core-shell 구조를 갖도록 하는 연구³⁶도 있으나 아직 효과는 미지수이다.

7. 맺음말

이상으로 PVC paste 수지에 대하여 상업적 측면에서의 현황과 학문적인 흥미분야에 대하여 개괄적으로 살펴 보았다. 우리 생활에서 밀접하게 사용되고 있는 것에 비하여는 아직도 모르거나 명확하게 밝혀지지 않은 부분이 많이 있으며 또한 새로운 영역의 개척을 위해서도 할 일이 많이 남아 있다고 하겠다.

참고 문헌

- * M. J. Buntin, Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng. ed. H. Mark et al., John Wiley & Sons, New York, 1989, 17 p. 329.
- * D. G. Rance, Polymer Colloids, ed. R. Buscall et al., Elsevier Applied Sciences Publishers, London, 1985 p. 289.
- * D. E. M. Evans, Manufacture and Processes of PVC, ed. R. H. Burgess, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1982 p. 62.

인용 문헌

1. Asai Osami, Polymer Digest 1992, 8, p. 2.
2. 한국 석유화학 협회.
3. J. Ugelstad et al., J. Polym. Sci. Part C 27 p. 49 (1969).

4. R. M. Fitch, C. H. Tsai in R. M. Fitch, ed., Polymer Colloids I. Plenum Press, N. Y. 1971 p. 94.
5. F. K. Hansen, J. Ugelstad, J. Polym. Sci. -Chem., 17 p. 3609 (1979).
6. Eur. Pat. 38,643.
7. T. Kemp, Brit. Pat. 1,435,425.
8. T. Kemp, Brit. Pat. 1,503,247 (Rhône-Poulenc).
9. J. Ugelstad et al., Makromol. Chem., 175, p. 507 (1974).
10. M. Langsam, PVC Process and Manufacture, ed. L. I. Nass et al., Encyclopedia of PVC 2nd Ed., Vol. 1. Marcel Dekker, Inc., New York, 1986 p. 149.
11. B. M. W. Van Der Hoff, ed., R. Gould Polymerization and Polycondensation Processes, Advances in Chemistry Series No. 34 ACS, Washington, D. C. 1962.
12. 鈴木 雄男, 竹内 將一郎, 仲野 彰 Jap. Pat. 89-24,163.
13. H. Kametani, Y. Ueda, N. Toba, Jap. Kokai 91-129,202
14. E. Luther, H. J. Wolf, H. Schirge, DD 275,061.
15. K. Uku, T. Kagoshima, T. Murakami, S. Kato, Jap. Kokai 88-6,008.
16. E. Nakamura, Jap. Pat. 89-24,175.
17. M. Nishina, A. Nakano, Jap. Kokai 86-18,402.
18. M. Hasegawa, M. Tsujiro, K. Hayashi, Y. Tomijima, Jap. Kokai 91-181,502.
19. Daniel(Atochem) Jap. Kokai 89-12,764.
20. Y. Tomishima et al., Eur. Pat. Appl. EP 421,184.
21. P. L. C. Hao et al., US 4,327,003.
22. V. Boieshan et al., Acta Polym., 42 p. 551 (1992).
23. K. Tauer et al., J. Macromol. Sci. -Chem. A28(3&4) p. 431 (1991).
24. K. Tauer et al., J. Macromol. Sci. -Chem. A28(3&4) p. 431 (1991).
25. V. Boieshan, Acta Polym. 41(5) p. 298, p. 303 (1990).
26. J. Neelsen, et al., Acta Polym., 38(1), p. 418, 555 (1987).
27. N. A. Kartashova et al., Plast. Massy., 14 (1986).
28. R. Tauer et al., Acta Polym. 36 p. 539, 665 (1985).
29. C. Karakas, Nese Orbey, Brit. Polym. J. 21 p. 399 (1989).
30. K. Tauer, M. Petruschke, Acta Polym., 37(5) p. 313 (1986).
31. N. Pourahmady, P. I. Bak, ANTEC '89, p. 603 (1989).
32. B. R. Paulke et al., Makromol. Chem., 191 p. 2685 (1990).
33. M. Ueda N. Hirokawa, Chemical Engineering, Japan, 36(8), p. 720 (1992).
34. S. S. Demchenko, et al., Vysokomol. Soedin, Ser. A ; 32(7) p. 1547 (1990).
35. E. Makerwicz, P. Cysewski, Coll. & Polym. Sci. 271 p. 236 (1993).
36. S. Omi, J. Appl. Polym. Sci., 41 p. 631 (1990).